

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-334714

(43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

B01D 53/14

C01B 3/38

C01B 3/48

C01B 3/56

H01M 8/10

H01M 8/12

(21)Application number : 2001-139369

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 09.05.2001

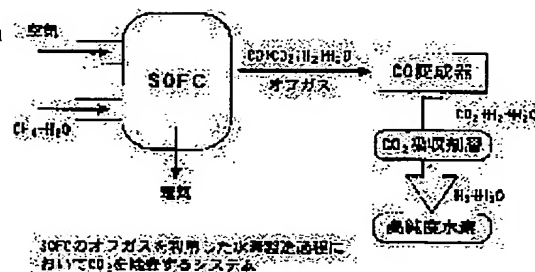
(72)Inventor : YAKABE HISATAKA

## (54) HYDROGEN MANUFACTURING SYSTEM INCORPORATING FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate various interferences owing to CO<sub>2</sub> inevitably contained in hydrogen acquired in a hydrogen manufacturing system utilizing offgas and excess heat of a fuel cell.

**SOLUTION:** This system used to manufacture hydrogen by passing offgas of a solid oxide type fuel cell through a CO converter is a high-purity hydrogen manufacturing system characterized in that the gas converted by the CO converter is passed through an absorbent layer to remove CO<sub>2</sub>. A fuel cell system is characterized in that high-purity hydrogen obtained in the manufacturing system is used as a fuel for its fuel cell.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-334714

(P2002-334714A)

(43)公開日 平成14年11月22日(2002.11.22)

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H01M	8/06	H01M 8/06	G 4D020
B01D	53/14	B01D 53/14	B 4G040
C01B	3/38	C01B 3/38	A 5H026
	3/48	3/48	5H027
審査請求 未請求 請求項の数8		OL	(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-139369(P2001-139369)

(22)出願日 平成13年5月9日(2001.5.9)

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 矢加部 久孝

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(74)代理人 100103159

弁理士 加茂 裕邦

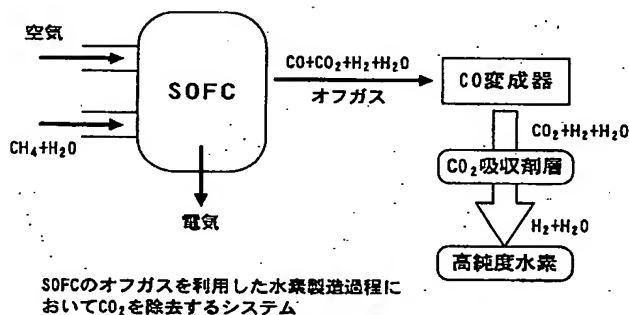
最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池を組み込んだ水素製造システム

(57)【要約】

【課題】燃料電池のオフガスや余剰熱を利用してなる水素製造システムで得られる水素に必然的に含まれるCO<sub>2</sub>による各種障害を排除する。

【解決手段】固体酸化物形燃料電池のオフガスをCO変成器に通して水素を製造するシステムであって、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システム、および、該高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システム。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】固体酸化物形燃料電池のオフガスを CO 変成器に通して水素を製造するシステムであって、CO 変成器で変成したガスを CO<sub>2</sub> 吸収剤層に通して CO<sub>2</sub> を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システム。

【請求項 2】請求項 1 に記載の高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 3】固体酸化物形燃料電池の余剰熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO 変成器に通して水素を製造するシステムであって、CO 変成器で変成したガスを CO<sub>2</sub> 吸収剤層に通して CO<sub>2</sub> を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システム。

【請求項 4】請求項 3 に記載の高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 5】固体高分子形燃料電池のオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO 変成器に通して水素を製造するシステムであって、CO 変成器で変成したガスを CO<sub>2</sub> 吸収剤層に通して CO<sub>2</sub> を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システム。

【請求項 6】請求項 5 に記載の高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 7】固体高分子形燃料電池のオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO 変成器に通して水素を製造するシステムであって、該オフガスを CO<sub>2</sub> 吸収剤層に通して CO<sub>2</sub> を除去した後、燃焼させるとともに、CO 変成器で変成したガスを CO<sub>2</sub> 吸収剤層に通して CO<sub>2</sub> を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システム。

【請求項 8】請求項 7 に記載の高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システム。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池のオフガスや余剰熱を利用してなる水素製造システムおよび水素製造システムで得られた水素を利用する燃料電池システムに関する。

**【0002】**

【従来の技術】燃料電池のオフガスや余剰熱を利用する水素製造システムが開発されつつある。例えば固体酸化物形燃料電池 (SOFC) を利用する場合には、その運

転温度が 1000℃ 程度というように高いため、SOFC 内で直接内部改質を行って発電に供した後のオフガスや、発電熱を別途メタンの水蒸気改質用の熱として利用する場合などが考えられる。図 1 は SOFC 内で直接内部改質を行って発電に供した後のオフガスを利用する例、図 2 はその運転時の発電熱 (すなわち余剰熱) を別途メタンの水蒸気改質に必要な熱として利用する例を示す図である。

【0003】一方、水蒸気改質法では、メタンその他の炭化水素ガス (天然ガス、都市ガス、あるいは LPG ガスなど 2 種以上の炭化水素の混合ガスを含む) やメタノール等のアルコール類を水蒸気により改質して水素リッチな改質ガスに変えられる。こうして得られた改質ガスは燃料としても利用される。水蒸気改質法の実施には改質器が用いられ、改質触媒による接触反応により炭化水素ガスやアルコール類から水素リッチな改質ガスが生成される。

【0004】図 3 は水蒸気改質器を模式的に示す図で、概略、バーナあるいは燃焼触媒を配置した燃焼部と改質触媒を配置した改質部とにより構成される。改質部には Ni 系、Ru 系等の改質触媒が充填、配置される。原料ガスに硫黄化合物が含まれていると、改質触媒は被毒し性能劣化を来してしまうので、それらの硫黄化合物は予め除去され、別途設けられた水蒸気発生器からの水蒸気を混合して改質器の改質部へ導入される。

【0005】改質部で起こる接触反応 (= 改質反応) は大きな吸熱を伴うので、反応の進行のためには外部から熱の供給が必要であり、600℃ 程度以上の温度が必要である。このため燃焼部において燃料ガスを空気により燃焼させ、発生した燃焼熱 (ΔH) を改質部に供給する。図 2 の例では、燃焼部による加熱に代えて、SOFC の運転時の発電熱 (余剰熱) が利用される。

【0006】原料ガスが例えばメタンである場合の改質反応は「 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 」で示される。生成する改質ガス中には未反応のメタン、未反応の水蒸気、炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) のほか、一酸化炭素 (CO) が副生して 8~15% (容量%、以下同じ) 程度含まれている。このため改質ガスは、この副生 CO を炭酸ガスへ変えて除去するために CO 変成器にかけられる。CO 変成器では銅-亜鉛系や白金触媒等の触媒が用いられるが、その触媒を機能させるには 200~250℃ 程度の温度が必要である。CO 変成器中での反応は「 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 」で示され、このシフト反応に必要な水蒸気としては改質器で未反応の残留水蒸気が利用される。

【0007】CO 変成器から出る改質ガスは、未反応のメタンと余剰水蒸気を除けば、水素と炭酸ガスとからなっている。このうち水素が目的とする成分であるが、CO 変成器を経て得られる改質ガスについても、CO は完全には除去されず、微量の CO が含まれている。固体高

10

20

30

40

50

分子形燃料電池（PEFC）に供給する燃料水素中のCO含有量は100ppm（容量ppm、以下同じ）程度が限度であり、これを越えると電池性能が著しく劣化するので、PEFCへ導入する前にできる限り除去しておく必要がある。

【0008】このため、改質ガスはCO変成器によりCO濃度を1%程度以下まで低下させた後、CO選択酸化器にかけられる。ここでは空気等の酸化剤ガスが添加され、COの酸化反応（ $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ ）により、COを100ppm程度以下、好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下というように低減させる。CO選択酸化器の作動温度は100～150℃程度である。こうして精製された水素がPEFCの燃料極に供給される。

【0009】図4は、図1のようにSOFC内で直接内部改質を行って発電に供した後のオフガスを利用して得た水素をPEFCの燃料として利用する例である。図5は、図2のようにSOFC運転時の発電熱（余剰熱）を別途メタンの水蒸気改質に必要な熱として利用して得た水素をPEFCの燃料として利用する例である。

【0010】PEFCや熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）のオフガスや余剰熱を利用する場合には、電池の作動温度がメタン等の炭化水素ガスを改質を行うには低すぎるため、直接内部改質もしくは余剰熱を直接利用するわけには行かない。しかし、例えばPEFCの場合には、改質器とPEFCを組み合わせ、PEFCのオフガスを燃焼させ、その燃焼熱を改質器の熱源として利用する。図6はこの例を示す図である。

【0011】ところで、炭化水素がメタンである場合、改質されたガス（改質ガス）中の水素とCOは3：1の組成であるが（ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ ）、燃料電池で発電に使用した水素は水（水蒸気）に、COはCO<sub>2</sub>に変わる。このため、燃料電池からのオフガスには多量のCO<sub>2</sub>が含まれており、これに起因してオフガスを利用して製造された水素には多量のCO<sub>2</sub>が含まれている。

【0012】そのようにオフガスを利用して製造された水素には、上記いずれの水素製造システムの場合にも、多量のCO<sub>2</sub>が含まれているため、この水素をPEFC用の燃料として用いる場合には、高純度の水素を燃料として利用する場合に比べて、電池における起電力が低下する。また、燃料極における逆シフト反応「 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 」により、COが生成されて燃料極が劣化する危険性もある。さらには、SOFCあるいはPEFCのオフガスを燃焼させて燃焼熱を利用するシステムでは燃焼が不安定になる危険性もある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来における、固体酸化物形燃料電池（SOFC）や固体高分子形燃料電池（PEFC）、あるいは熔融炭酸塩形燃料電池

（MCFC）などの燃料電池を利用して水素を製造するシステムにおいて生じる、上記のような問題点を解決するためになされたものであり、CO変成器で変成したガスや燃料電池のオフガスからCO<sub>2</sub>吸着剤あるいはCO<sub>2</sub>吸収剤を用いてCO<sub>2</sub>を除去ないし可及的に除去することにより高効率で高純度の水素を製造するシステム、および、該水素製造システムで製造した高純度水素を燃料として利用する燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、（1）固体酸化物形燃料電池のオフガスをCO変成器に通して水素を製造するシステムであって、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システムを提供し、また（2）該高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

20 【0015】本発明は、（3）固体酸化物形燃料電池の余剰熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムであって、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システムを提供し、また（4）該高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

30 【0016】本発明は、（5）固体高分子形燃料電池のオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムであって、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システムを提供し、また（6）該高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

40 【0017】本発明は、（7）固体高分子形燃料電池のオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムであって、該オフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去した後、燃焼させるとともに、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去するようにしてなることを特徴とする高純度水素製造システムを提供し、また（8）該高純度水素製造システムで得られた高純度水素を固体高分子形燃料電池の燃料として利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

【0018】

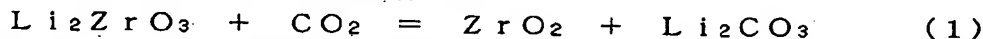
【発明の実施の形態】本発明（1）は、SOFCのオフ

ガスをCO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去することを特徴とする。本発明(3)は、SOFCの余剰熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去することを特徴とする。

【0019】本発明(5)は、PEFCのオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去することを特徴とする。本発明

(7)は、固体高分子形燃料電池のオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、該オフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去した後、燃焼させるとともに、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去することを特徴とする。

【0020】本発明に係る燃料電池システムは、上記(1)、(3)、(5)及び(7)のいずれかの高純度水素製造システムで得られた高純度水素をPEFCの燃料として利用するようにしてなる燃料電池システムである。本発明(1)、(3)、(5)及び(7)ではCO変成器の後段にCO<sub>2</sub>吸収剤層を設けてガス中のCO<sub>2</sub>を除去することにより、CO<sub>2</sub>を含まない高純度水素を得ることができる。この結果、得られた高純度水素をPEFCの燃料として利用する場合には、PEFCの起電力が向上し、また逆シフト反応で生成するCOによる電極劣化を防止することができる。さらに、SOFCもしくはPEFCのオフガスからCO<sub>2</sub>を除去することによつて、本発明(7)～(8)のようにオフガスを燃焼させ\*



【0024】例えば、SOFCにおける600℃程度のオフガスをこのリチウム化ジルコニアからなる吸収剤に通してCO<sub>2</sub>を吸収させ、その吸収が飽和した後(ないしは飽和直前に)、今度は例えば700℃程度以上の空気をリチウム化ジルコニアに通してCO<sub>2</sub>を放出させる。この操作を繰り返すことによって、オフガス中のCO<sub>2</sub>を除去し、また吸収剤を再生して、繰り返しCO変成器からの変成済みのガス中あるいはPEFCからのオフガス中のCO<sub>2</sub>を除去することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例を基に本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはもちろんである。各実施例において、CO<sub>2</sub>吸収剤層には一例としてリチウム化ジルコニア(Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)を充填、使用している。

【0026】〈実施例1〉本例は、SOFCからのオフガスをCO変成器に通して水素を製造するシステムにお

\* 場合の燃焼状態を改善することができる。

【0021】本発明で使用するCO<sub>2</sub>吸収剤としては、水蒸気改質器やCO変成器からの改質ガス中あるいはSOFCやPEFCからのオフガス中のCO<sub>2</sub>を吸収し得る物質であればいずれも使用される。CO<sub>2</sub>等のガスが固体又は液体に吸収される(吸われる)現象には、いわゆる吸収のほか、吸着、また吸着のうち反応あるいは溶解を伴う収着があるが、本明細書中、それら吸着、収着を含めて吸収といい、これら現象によりガス中のCO<sub>2</sub>を吸収する物質を適宜CO<sub>2</sub>吸収剤または単に吸収剤と指称している。吸収剤は、粒状や顆粒状等として容器内に充填する、ハニカム状耐熱構造基材に担持して容器内に配置する、など適宜の態様で用いることができる。本明細書および図面ではそれら形状、構造のCO<sub>2</sub>吸収剤を容器内に充填あるいは配置した状態をCO<sub>2</sub>吸収剤層と指称している。

【0022】本発明で使用するCO<sub>2</sub>吸収剤の好ましい一例としてリチウム化ジルコニア(Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>やLi<sub>4</sub>ZrO<sub>4</sub>)を挙げることができる。Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>は下記式(1)の反応によりCO<sub>2</sub>を吸収する。この反応は、可逆反応であり、[圧力(分圧)条件等により異なるが]例えば700℃付近を境に、低温では右方向に進み、高温では左方向に進む。しかも、この温度域の反応速度は十分に速く、600℃あたりでは体積比でリチウム化ジルコニアの520倍というようなCO<sub>2</sub>が吸収される。本発明においては、このような吸収剤を使用して改質器を経てCO変成器から排出される変成済みのガスや燃料電池のオフガス中のCO<sub>2</sub>をそのような温度域で除去することができる。

【0023】

【化 1】

いて、CO変成器で変成したオフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去する例である。SOFCのオフガスには未利用のCO、H<sub>2</sub>のほか、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oが含まれており、そのうち特にCO<sub>2</sub>は、CO変成器でのシフト反応(CO+H<sub>2</sub>O→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)によりさらに増加している。図7のとおり、本例においては、CO変成器に続く導管にCO<sub>2</sub>吸収剤層を配置する。CO<sub>2</sub>吸収剤層としては、CO<sub>2</sub>吸収剤を粒状や顆粒状などの形状とし、あるいはハニカム状耐熱構造基材に担持した形で容器内に充填あるいは配置しておくなど常法により構成することができる。この点、以下の例でも同様である。

【0027】SOFCのオフガスに含まれているCO<sub>2</sub>およびCO変成器でのシフト反応により増加したCO<sub>2</sub>を除去することで高純度の水素を製造することができる。なお、リチウム化ジルコニア等のCO<sub>2</sub>吸収剤には、それぞれCO<sub>2</sub>の吸収に適温があるので、CO<sub>2</sub>吸収剤としてはCO変成器からのオフガスの温度如何により

適当ないし最適な吸収剤を選択して用いるが、必要に応じて該オフガスを該適温へ調整する熱交換器等を配置することもできる。また、吸収剤はやがてCO<sub>2</sub>が飽和した(ないしは飽和に近い)状態となるが、その際には加熱等により再生するか新たな吸収剤と置換してもよい。これらの点は以下の実施例でも同様である。

【0028】〈実施例2〉本例は、SOFCのオフガスをCO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、CO変成器で変成したオフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去して得られた高純度水素をPEFCの燃料として使用する例である。高純度水素を得るまでの過程は実施例1と同様である。図8に示すように、CO変成器で変成したオフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去してPEFCに供給するので、PEFCでの起電力の低下を防止することができるだけでなく、燃料極の劣化を防ぐことができる。このうち、燃料極の劣化については、オフガスにCO<sub>2</sub>が含まれていると、燃料極における逆シフト反応によりCOが生成され、このCOにより燃料極が劣化するが、本例のようにCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去しておくことで、燃料極の劣化を防止することができる。

【0029】この場合、PEFCでは、燃料水素中のCO濃度は100ppm程度が限度であるので、CO変成器から導出されるオフガス中のCO濃度如何により、必要に応じてCO選択酸化器(図8中、図示は省略している)にかけてCOの酸化反応( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ )により、CO濃度を100ppm程度以下、好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下というように低減させる。CO選択酸化器の作動温度は100~150℃程度であり、こうして精製された水素がPEFCの燃料極に供給される。PEFCの作動温度は80~100℃程度であるので、CO選択酸化器を経た改質ガスは熱交換器で適温に調整した上でPEFCに供給される。

【0030】〈実施例3〉本例は、SOFCの運転時の余剰熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去する例である。SOFCの運転温度が1000℃程度というように高いため、この余剰熱を例えばメタン等の炭化水素の水蒸気改質に利用して改質ガスを生成させる。図9に示すように、改質器で得られる改質ガスには主成分であるH<sub>2</sub>に加えCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oのほか、COが含まれているので、CO変成器に通してCOをCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に変える。

【0031】しかし、CO変成器を経た改質ガス中のCO<sub>2</sub>は、改質器で生成したCO<sub>2</sub>に加え、CO変成器でのシフト反応( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )によりさらに増加している。そこで本例においては、CO変成器に続く導管にCO<sub>2</sub>吸収剤層を配置しておくことにより、改

質ガス中のCO<sub>2</sub>を除去し、これにより高純度の水素を製造することとができる。

【0032】〈実施例4〉本例は、SOFCの余剰熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去して得られた高純度水素をPEFCの燃料として使用する例である。高純度水素を得るまでの過程は実施例3と同様である。図10に示すように、CO変成器で変成した改質ガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去してPEFCに供給するので、実施例2の場合と同様に、PEFCでの起電力の低下を防止するとともに、その燃料極の劣化を防ぐことができる。

【0033】〈実施例5〉本例は、PEFCのオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用して炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去する例である。図11は本例を示す図で、都市ガス等の原料ガスを脱硫器で脱硫し、改質器(改質部)、CO変成器、CO選択酸化器を経て得られる水素がPEFCに供給される。PEFCのオフガスにはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oのほか、未利用の水素(H<sub>2</sub>)が含まれている。そこで該オフガスを燃焼器で燃焼させ、その燃焼熱を炭化水素の水蒸気改質に必要な熱源として利用する。燃焼器へは空気等の酸化剤ガスを供給するが、図11中、図示は省略している。この点、燃焼器を配置した他の図面についても同様である。

【0034】改質器で得られた改質ガスには主成分であるH<sub>2</sub>に加え、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oのほか、COが含まれているので、CO変成器に通してCOをCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に変える。しかし、CO変成器を経た改質ガス中のCO<sub>2</sub>は、改質器で生成したCO<sub>2</sub>に加え、CO変成器でのシフト反応( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )によりさらに増加している。そこで本例においては、CO変成器に続く導管にCO<sub>2</sub>吸収剤層を配置することにより、改質ガス中のCO<sub>2</sub>を除去する。これにより高純度の水素を製造することができる。

【0035】〈実施例6〉本例は、実施例5のようにして得られた高純度水素をPEFCの燃料として利用するようにした例である。図12は本例を示す図で、高純度水素を得るまでの過程は実施例5と同様である。PEFCでは、燃料水素中のCO濃度は100ppm程度が限度であるので、CO変成器から導出されるオフガス中のCO濃度如何により、必要に応じてCO選択酸化器にかけてCOの酸化反応( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ )により、CO濃度を100ppm程度以下、好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下というように低減させる。CO選択酸化器の作動温度は100~150℃程度であり、こうして精製された水素がPEFCの燃料極に供給される。PEFCの作動温度は80~

100℃程度であるので、CO選択酸化器を経た改質ガスは熱交換器で適温に調整した上でPEFCに供給される。

【0036】なお、図12には脱硫器（都市ガス等の原料ガスの脱硫用）から（改質器の）改質部、CO変成器、CO選択酸化器を経てPEFCへ至る系統も示しているが、これはPEFCの起動時における燃料水素を供給するためのものである。PEFCの起動後は燃焼器（オフガスの燃焼器）からの熱を利用する改質器で生成した水素を上記のようにして燃料水素として用いる。当該改質器へ供給する原料ガスが都市ガスやLPガスのように硫黄化合物を含む場合には、脱硫後に改質器に供給される。また、上記のような系統を設けることなく、まず当該改質器を作動させ、得られる改質ガスをCO変成器、CO<sub>2</sub>吸収剤層に通して、PEFCの起動当初からPEFC用の燃料水素として供給するようにしてもよい。これらの点は、後述実施例8（図14）についても同様である。

【0037】〈実施例7〉本例は、PEFCのオフガスを燃焼させた燃焼熱を利用してメタン等の炭化水素を水蒸気改質により改質し、CO変成器に通して水素を製造するシステムにおいて、該オフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去した後に燃焼させるとともに、CO変成器で変成したガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去する例である。図13は本例を示す図である。

【0038】PEFCのオフガスにはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oのほか、未利用の水素が含まれている。そこでオフガスを燃焼器で燃焼させ、その燃焼熱を炭化水素の水蒸気改質に必要な熱源として利用するが、燃焼に際してオフガス中のCO<sub>2</sub>に起因して燃焼が不安定になる。そこで本例においては、該オフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去した後に燃焼させることにより、燃焼器での燃焼状態を改善することができる。その他の点については実施例5～6の場合と同様である。

【0039】〈実施例8〉本例は、実施例7のようにして得られた高純度水素をPEFCの燃料として利用するようにした例である。図14はこの例を示している。PEFCのオフガスにはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oのほか、未利用の水素が含まれているので、該オフガスを燃焼器で燃焼させ、その燃焼熱を炭化水素の水蒸気改質に必要な熱源として利用する。しかし、燃焼に際してオフガス中のCO

に起因して燃焼が不安定になる。そこで本例では、該オフガスをCO<sub>2</sub>吸収剤層に通してCO<sub>2</sub>を除去した後に燃焼させることにより、燃焼器での燃焼状態を改善することができる。その他の点については実施例5～6の場合と同様である。

#### 【0040】

【発明の効果】本発明によれば、SOFCやPEFCのオフガスや余剰熱を利用する水素製造システムにおいて、得られるCO<sub>2</sub>含有水素からCO<sub>2</sub>吸収剤を用いてCO<sub>2</sub>を除去ないし可及的に除去することで高純度の水素を製造することができる。また、本水素製造システムで得られた水素を燃料電池の燃料として利用するに際し、電池起電力の低下を防止するだけでなく、燃料極の劣化を防止することができる。さらには、SOFCやPEFCのオフガスを燃焼させて燃焼熱を利用する水素製造システムにおいて、オフガス中のCO<sub>2</sub>を除去した後に燃焼させることにより、燃焼状態を改善できるなど各種有用な効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】SOFCのオフガスを利用した水素製造システムの例を示す図

【図2】SOFCの余剰熱を炭化水素の改質に利用した水素製造システムの例を示す図

【図3】炭化水素の水蒸気改質器を模式的に示す図

【図4】SOFCのオフガスを利用して製造した水素をPEFCの燃料として利用するシステムを示す図

【図5】SOFCの余剰熱を炭化水素の改質に利用して製造した水素をPEFCの燃料として利用するシステムを示す図

【図6】PEFCのオフガスの燃焼熱を炭化水素の改質に利用して製造した水素をPEFCの燃料として利用するシステムを示す図

【図7】本発明の実施例1を示す図

【図8】本発明の実施例2を示す図

【図9】本発明の実施例3を示す図

【図10】本発明の実施例4を示す図

【図11】本発明の実施例5を示す図

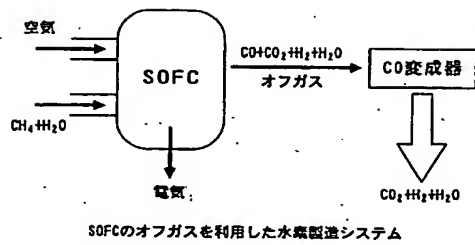
【図12】本発明の実施例6を示す図

【図13】本発明の実施例7を示す図

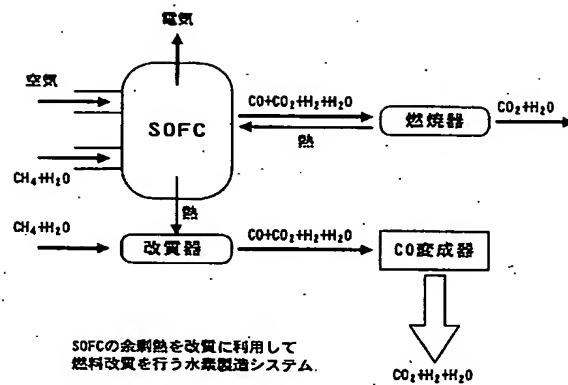
【図14】本発明の実施例8を示す図



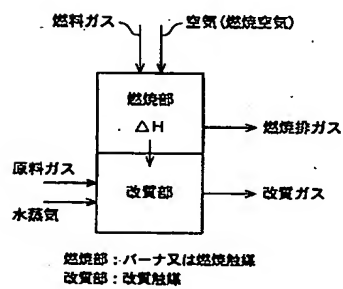
【図1】



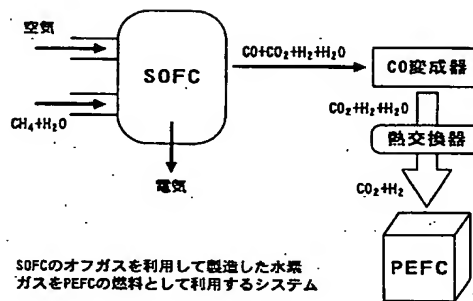
【図2】



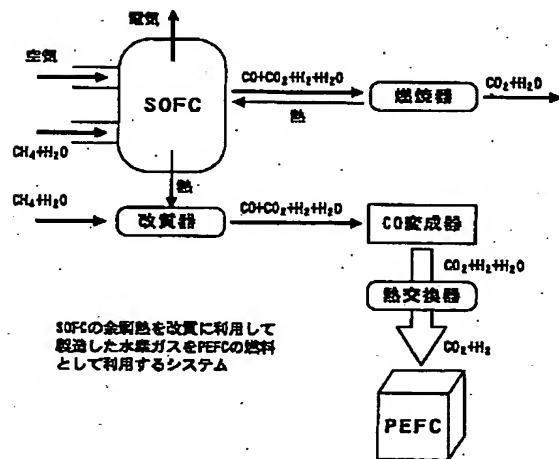
【図3】



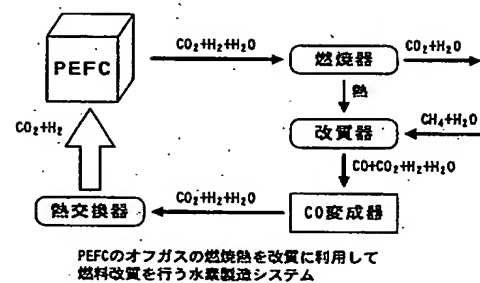
【図4】



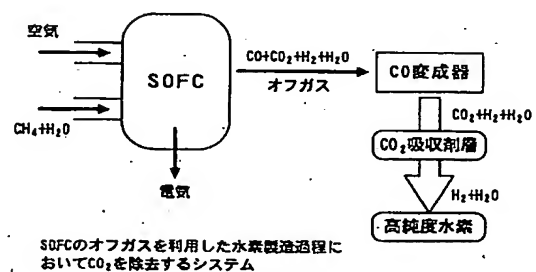
【図5】



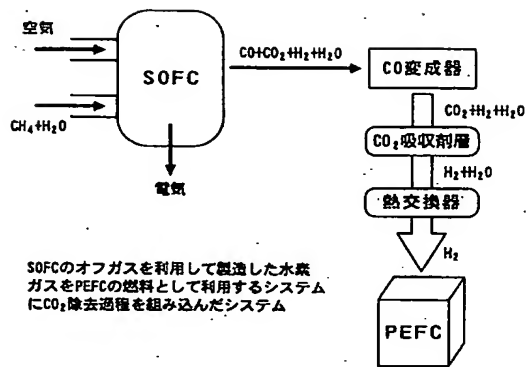
【図6】



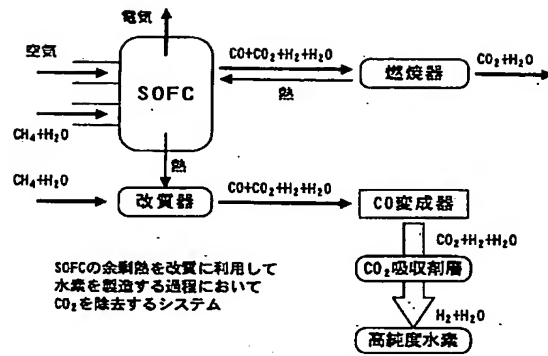
【図7】



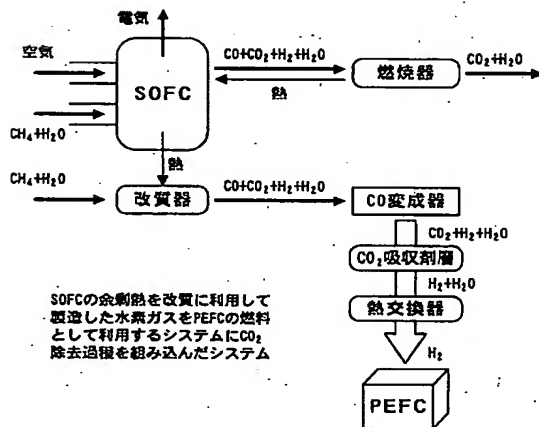
【図8】



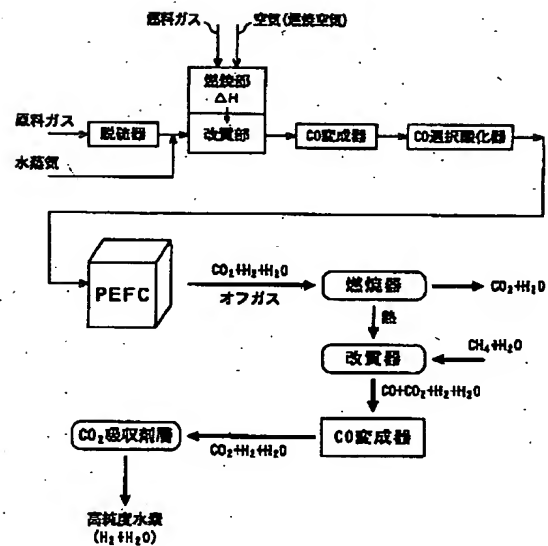
【図9】



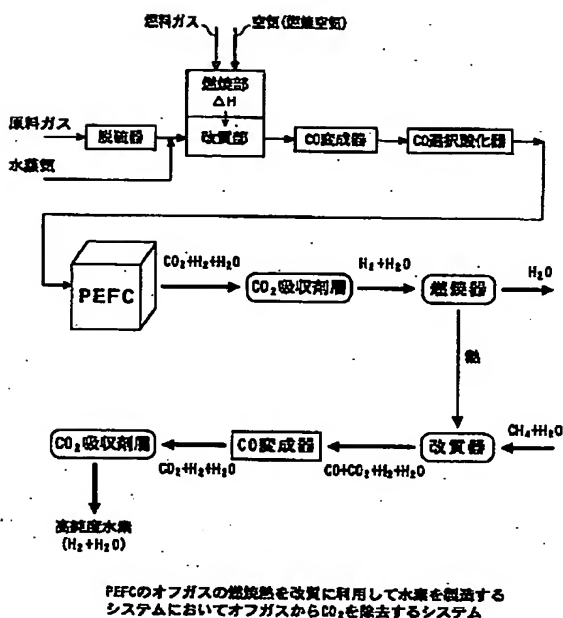
【図10】



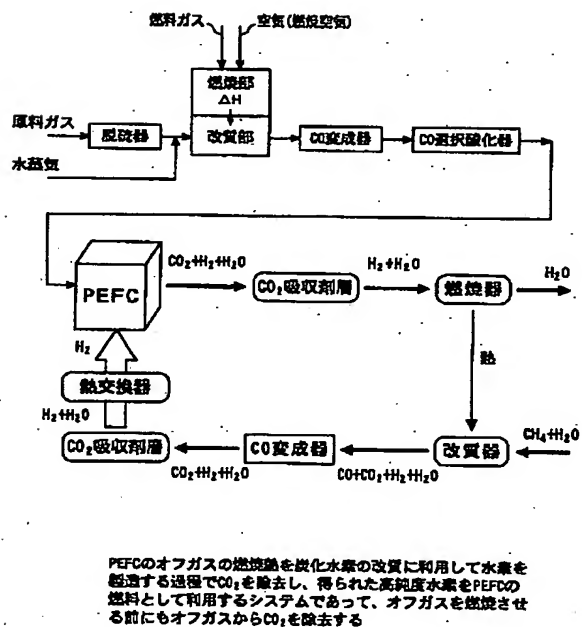
【図11】



【図 13】



【図 14】



テーマコート\* (参考)

$$z$$

H 0.1 M 8/10

8/12

8/12

F ターム(参考) 4D020 AA03 BA01 BA03 BA08 BB01  
BC01 CA01  
4G040 BA02 BB03 EA03 EA06 EB12  
EB32 EB33 EB42 EB44 FA02  
FB04 FC02 FD07 FE01  
5H026 AA06  
5H027 AA06 BA09 BA16 BA17 BA19